26 JAN. 1966

ARTICLE PRINCIPAL

intitulé

OXYDATION CHROMIQUE DE L'ALCOOL POLYVINYLIQUE

par Yves TRUDELLE et Jean NÉEL

C.R. 258 p. 4542 (1964)

recouvrant en partie

la thèse de Doctorat ès Sciences Physiques (A.O. 1052) que

M. Yves TRUDELLE

soutiendra à la Faculté des Sciences de Paris en 1966

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544317_0010

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PROFESSEURS

Doyen

M. ZAMANSKY

Professeurs

MM.	BRELOT	T Analyse supérieure
	PRENANT	T anatomie et histologie comparée
	GRASSE	T évolution des êtres organisés
	PREVOST	T chimie organique
	WYART	T Minéralo.& cristallo
	TEISSIER	T zoologie
	MANGENOT	T biologie végé.(Orsay)
	AUGER	T physique quantique et relativité
	MONNIER	T physiologie générale
	PIVETEAU	T Paléontologie
	ROCARD	T physique ENS
	CARTAN	T mathématiques ENS
	LAFFITTE	T chimie générale
	N...	T géométrie supérieure
	COULOMB	T physique du globe
Mle	COUSIN	T biologie animale SPCN
MM.	CHRETIEN	T chimie minérale
	BOCQUET	T zoologie
	KASTLER	T physique ENS
	EPHRUSSI	T génétique
	RIVIERE	T géologie SPCN & sédiment.(Orsay)
	GAUTHERET	T biologie végétale PCB
	LUCAS R.	T recherches physiques
	THOMAS A.	T biologie cellulaire
	ARNULF	T optique appliquée
	MORAND	T physique enseignement
	SOLEILLET	T physique PCB
	FORTIER	T Mécanique exp.des fluides
	DRACH	T zoologie
	QUENEY	T météo.& dynamique atmos.
	GALLIEN	T embryologie
	EICHORN	T botanique
	DE CUGNAC	T biologie végétale SPCN
Mle	CAUCHOIS	T chimie physique
MM.	THELLIER	T physique du globe
	L'HERITIER	T biologie générale Orsay
	GRIVET	T radioélectricité Orsay
	PONCIN	T mécanique générale
	DU BREIL	T arith.& théorie des nombres
	QUELET	T chimie organique
	CAGNIARD	T géophysique appliquée
	CHAMPETIER	T chimie macromoléculaire
	CUVILLIER	T micropaléontologie
	JUNG	T géologie
	TRILLAT	T microscopie et diffrac. élec.
	WIEMANN	T chimie organ.& structu.
	JACQUINOT	T spectroscopie et physique céleste (Orsay)
	VASSY	T physique de l'atmosphère
	DESTOUCHES	T théorie physique
	AMIEL	T chimie générale
	HOCART	T minérall.& cristal.
	J.P. MATHIEU	T physique optique
	COUTEAUX	T cytologie
	MAY	T zoologie
	CHOQUET	T théorie des fonctions et topologie
	FELDMANN	T biologie végétale marine
	GUINIER	T physique des solides (Orsay)
	JOST	T physiologie comparée
	FORTET	T calcul des probabilités et physique mathématiques
	SCHWARTZ	T Calcul dif.& Intégral
	CHOUARD	T physiologie végétale
	MALAVARD	T aviation (technique aéron.)
	NORMANT	T synthèse organique
	BENARD	T chimie minérale
	BUVAT	T botanique ENS
	DUGUE	T statistique mathématiques
	SOULAIRAC	T Psychophysiologie
	ULRICH	T Physiologie végé.appli.
	MARECHAL	T Optique théo.& appli.
	KIRRMANN	T théories chimiques
	CHADEFAUD	T botanique
Mle	LE BRETON	T Physio de la nutrition
MM.	LELONG	T appli de l'ana à la géom.
	DEVILLERS	T anatomie & histo.compa.
	EHRESMANN	T topologie algébrique
	FRANCON	T physique SPCN
	GLANGEAUD	T géogra. phys. géol.
	DODEMENT	T mathématiques MGR
	PISOT	T technique math.de la physi.
	ROCH	T géologie
	SCHATZMANN	T astrophysique
	TERMIER	T géologie générale
	ZAMANSKY	T mathématiques générales
	LENNUIER	T Physique MGP
	RIZET	T génétique Orsay
	ROUTHIER	T géologie appliquée
Mme	TONNELAT	T physique théorique
MM.	DIXMIER	T mathématiques MPC
	SOUCHAY	T chimie générale
	AIGRAIN	T électrotechn.géné.
	BRUSSET	T chimie systématique
M.	LEVY	T physique théorique des hautes énergies (Orsay)
Mme	CHAIX	T chimie biologique
Mme	HUREL PY	T biologie végétale PCB
MM.	PANNETIER	T chimie générale
	BRUN	T mécanique des fluides I
	LEDERER	T chimie biologique (Orsay)
Mme	DUBREIL	T mathématiques (agréga)
Mme	LELONG	T math.II ENS
M.	BELLAIR	T géologie SPCN
MM.	COTTE	T physique électricité
	DUBOIS J.E.	T chimie organique
	LAMOTTE	T zoologie ENS
	MICHEL A.	T chimie minérale Orsay
	OLMER	T énergétique générale
	ROUAULT	T électricité (Orsay)
	GAUTHIER	T mécanique appliquée
	BARCHEWITZ	T chimie physique
	BROSSEL	T physique atomique
	BUSER	T physiologie comparée
	CAMUS	T physio.végé.
	CASTAING	T Physique II thermo.(Orsay)
	CURIEN	T minéralo.& cristal.
	MOYSE	T physio.végé.(Orsay)
Mme	CHARNIAUX-COTTON	T évolution des êtres organisés
MM.	POSSOMPES	T zoologie
	PULLMANN	T chimie quantique
	TEILLAC	T physique nuc.et radioactivité (Orsay)
	TONNELAT	T bio.physico.chim.(Orsay)
	VILLE	T économétrie
	WILLEMART	T chimie PCB
	DODE	T chimie (Orsay)
	FREYMANN	T recherches physiques
	GUINOCHET	T biolo.végé.SPCN (Orsay)
	ROLLET	T chimie minérale
Mle	JOSIEN	T chimie SPCN
MM.	CHEVALLEY	T géométrie algébrique et théorie des groupes
	ARNOULT	T électronique Orsay
	CHAPELLE	T physique I (Orsay)
	DELANGE	T mathématiques I (Orsay)
	DENY	T mathé.géné.(Orsay)
	GERMAIN	T mécanique théorique des fluides
	LUCAS	T géologie
	ALLARD	T chimie physique
	BERTHELOT	T physique des particules fondamentales (Orsay)
	BRICARD	T météor.et physique de l'atmosphère
Mme	ALBE FESSARD	T psycho.physio.
MM.	FRIEDEL	T physique des solides (Orsay)
	JULIA	T Etudes des moléculaires complexes
	LENDER	T biologie animale SPCN Orsay
	MAGAT	T physico-chimie des radio-éléments
Mle	QUINTIN	T électrochimie
MM.	MONOD	T chimie du métabolisme
	BENOIT	T physio.animale Orsay
	DE POSSEL	T analyse numérique
	CHARLOT	T chimie analytique
	LEMEE	T écologie végétale Orsay
	GUERIN	T chimie MPC Orsay
	CHATELET	T chimie PCB
	JEAN	T physio.nucléaire Orsay
	MATTLER	T physique SPCN
	BERGERARD	T zoologie Orsay
	BERTEIN	T électronique Orsay
	BOUISSIERES	T radiochimie
Mme	COUTURE	T thermo.et méca.physique
MM.	ELLEMBERGER	T géologie des grandes régions du globe (Orsay)
	FRANC	T biologie animale PCB
	SCHNELL	botanique tropicale
	STLKOWSKI	T physiologie végétale
	ACHER	T chimie biologique
	BAUDOIN	T biologie animale PCB
	BEAUMONT	biologie animale SPCN
	BLAMONT	géophysique ionosphère
	BOUREAU	T botanique
	CURIE D.	physique MGP
	DURAND DELGA	T géologie
	FREON	T chimie organique Orsay
	HELLER	T physiologie végétale
	TORTRAT	T calcul des probabilités
	CAILLEUX	T géologie SPCN
	MAGNAN	physique électricité
	DAUDEL	T mécanique ondulatoire appli. à la chimie théo.& à la phy.nucléaire
Mle	FOURCROY	biologie végétale SPCN
Mme	CHOQUET BRUHAT	mécanique analytique et méca.céleste
Mle	VEIL	T physiologie générale
MM.	LWOFF	T micobiologie
	SIESTRUNCK	T Méca.phys.& experimentale
	LACOMBE	T métallurgie des métaux nucléaires (Orsay)
	BROCHARD	T physique PCB (Orsay)
	CABANNES	T mécanique générale
	LESIEUR	T math.I (Orsay)
	MAZET	T méca.géné.(Orsay)
	CAIRE	géogra.physique et géo dynami
	COMOLET	méca.des fluides
	CORABOEUF	T physio.animale (Orsay)
	DELLOUE	T physique de l'exosphère
	GORENFLOT	botanique II (Orsay)
	HOUILLON	biologie animale PCB
	JULLIEN J.	chimie SPCN (Orsay)
	MALGRANGE	T technique mathé.de la phys.Ors.
	OLIVIER	Antropologie
	NOZERAN	T botanique II (Orsay)
MM.	BLANC-LAPIERRE	T physique ENS (Orsay)
	CHEVAUGEON	T botanique (Orsay)
	KAHANE	T mathématiques (Orsay)
	SAMUEL	T math ENS féminines
	KOURGANOFF	T astronomie (Orsay)
	THIRY	T méca.céleste – physique SPCN
	ABELES	T physique PCB
	AMAT	T géologie
	AUBOIN	T physique nucléaire et radioactivité (Orsay)
Mme	BENOIT-GUEUTAL	Biologie marine Villefranche/mer
MM.	BOUGIS	T math.MPC
	BRUHAT	T géologie historique Orsay
	BRUNN	T physique MGP (Orsay)
	CHABBAL	T math.propé.
	DEHEUVELS	T physique théorique (Orsay)
	D'ESPAGNAT	T géologie SPCN
	FURON	T génétique
Mme	GANS	biologie végétale PCB
MM.	GENEVES	physique CUS Orléans
	GUILBERT	T pétrographie
	HUPE	T biolo.géné.
	HOLLANDE	T analyse numérique
	LIONS	T chimie PCB
	MAITTE	physique propé.
	MEYER	géologie appliquée
	NICOLAS	biologie générale
	PANIGEL	pétrographie
	RAVIER	T méca.théorique des fluides
	ROSEAU	électronique
	ROUBINE	T chimie PCB
	SILBER	T électronique
	UEBERSFELD	T théories physiques
	YVON	T mathématiques
	HERVE	T math. MPC (Orsay)
	NERON	T astrophysique
Mme	PECKER WIMEL	physique MPC
MM.	BALKANSKY	T électricité
	LE CORRE	T physique théorique (Orsay)
	DELCROIX	physique théorique (Orsay) des hautes énergies
	GOURDIN	T phys.exp.des hautes énergies
	LEHMANN	T physique nucléaire et radioactivité (Orsay)
	NATAF	biologie animale PCB
	ECHALIER	physiolo.cellulaire
	BARRAUD	physiologie végé.Orsay
	LIORET	géologie structurale & géolo.appli.
	DARS	T botanique (agrégation)
	CAMEFORT	T mécanique industrielle
	VICHNIEWSKY	électronique (Orsay)
	BLAQUIERE	T physique théorique
	ARNOUS	chimie (CSU Orléans)
	TATIBOUET	T math. propé. (Orsay)
	MALLIAVIN	chimie propé.
	GAUDEMAR	physique Exp.des Hautes énergies (Orsay)
	PEREZ Y JORBA	T chimie (agrégation Orsay)
	DAVID	T mécanique théorique
	BROUSSE	T astronomie
	ROSCH	T physique expérimentale
	GUY	math MPC
	LAZARD	physique MPC
	MOREL Pierre	programmation
	ARSAC	chimie MPC
	LEFEBVRE	biochimie
	CHAPEVILLE	physique CPEM
	BENOIT	chimie CPEM
	RIO	géologie ENS
	JAUZEIN	BV CPEM
	PREVOST Georges	BA CPEM
	FAVARD P.	chimie CPEM
	VILKAS	chimie CPEM
Mle	FICINI	astronomie
MM.	LEQUEUX	physique MPC
	COHEN	physique CPEM
	TAVERNIER	physique CPEM
Mme	ROIZEN	BA SPCN
MM.	DURAND M.	physiologie
	PASCAUD	BA CPEM
Mme	PETIT	géologie orsay
MM.	BROUSSE	physique agrégation Orsay
	CAGNIAC	zoologie (Orsay)
	LEBERRE	microbiologie (Orsay)
	SCHEFFER	physique des solides (Orsay)
	de GENNES	physique nuclé.exp.Orsay
	RIOU	chimie biolo.Orsay
	CLAUSER	physio.animale Orsay
	CHEVALIER	physique atomique Orsay
	JANCOVICI	physique nucléaire Orsay
	FALK-VAIRANT	chimie propé. Orsay
	FETIZON	mathématiques Orsay
	CERF	physique
	LURCAT	chimie S.P.C.N.
	RIGAUDY	chimie S.P.C.N.
	SIGWALT	électricité générale
	FOURNET	chimie C.P.E.N.
	COLLONGUES	biochimie
	DUBERT	biologie physico-chimique
	LAVOREL	physiologie comparée
	MOREL F.	génétique chimique
	TALBOT	botanique
Mme	NOUGAREDE	zoologie
MM.	FRANCOIS	océanographie physique
	IVANOFF	chimie organique
	CADIOT	physique propédeutique
	BARUCH	physique générale
	NOZIERES	physique propédeutique
	BOK	génétique
	SLONIMSKI	

le secrétaire général

R. POULAIN

C. R. Acad. Sc. Paris, t. 258 p. 4155-4158 (27 avril 1964). Groupe 7.

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Oxydation chromique de l'alcool polyvinylique.* Note (*) de MM. YVES TRUDELLE et JEAN NÉEL, présentée par M. Georges Champetier.

L'alcool polyvinylique en solution dans un mélange aqueux contenant du bichromate de potassium et de l'acide sulfurique, se dégrade rapidement. Néanmoins, si l'oxydant est présent en quantité limitée, on peut isoler, du milieu réactionnel, un polymère modifié qui contient simultanément des groupes carboxyliques terminaux, des fonctions carbonyle, et des doubles liaisons éthyléniques conjuguées avec les précédentes.

1. INTRODUCTION. — Plusieurs auteurs ont déjà étudié la réaction d'oxydation de l'alcool polyvinylique $[—CH_2—CHOH—]_n$ par les formes hexavalentes du chrome. Certains, réalisant cette oxydation à chaud et dans des milieux concentrés en oxydant, ont cherché délibérément à dégrader totalement le composé organique en espèces de faible poids moléculaire de façon à identifier la nature de l'enchaînement polymérique initial. D'autres, opérant avec des milieux plus dilués et à température modérée ont tenté au contraire de conserver, en la modifiant, la structure macromoléculaire ainsi traitée. Dès les premières expériences, des divergences sont apparues, qui mirent en évidence l'importance des conditions opératoires. Alors que W. O. Herrmann et W. Haehnel (1) mentionnent que l'alcool polyvinylique n'est pas attaqué par l'acide chromique, C. S. Marvel et C. E. Denoon (2) indiquent qu'en solution aqueuse, ce même polymère est complètement oxydé par le bichromate de potassium après 2 h de contact. Le produit formé serait une polycétone capable d'être ultérieurement scindée en acide acétique et en acétone par ébullition avec de la soude. Récemment, I. Sakurada et S. Matsuzawa (3) ont repris des expériences semblables en s'attachant à étudier les produits partiellement dégradés. En opérant avec des quantités limitées d'oxydant, ils ont pu isoler, après dialyse du milieu réactionnel, un composé macromoléculaire modifié dans lequel ils ont reconnu et dosé des groupes terminaux carboxyliques et aldéhydiques ainsi que des fonctions cétone.

Il paraît vraisemblable que la nature du milieu puisse modifier notablement cette réaction puisque les potentiels normaux apparents d'oxydoréduction du chrome évoluent sensiblement avec le pH et qu'ils sont modifiés par la présence d'anions capables de complexer la forme réduite Cr^{3+} (4).

Ces remarques nous ont amenés à effectuer quelques expériences complémentaires.

2. RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX. — 2.1. *Dégradation de l'alcool polyvinylique en solution chromique.* — Quand on laisse, sous azote, à 25°C, une solution aqueuse d'alcool polyvinylique contenant également de l'acide sulfurique et du bichromate de potassium, on note une importante dimi-

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

nution de la viscosité spécifique (*) du milieu. En opérant avec une quantité limitée d'oxydant correspondant par exemple, à 0,123 équivalent-oxygène (*) par motif monomère —CH_2—CHOH—, on observe, en fonction du temps, un abaissement relatif rapide de la viscosité spécifique, laquelle se stabilise après consommation totale de l'oxydant (2 h de contact environ) à 30 % de sa valeur primitive dans le cas d'un échantillon initialement désacétylé mais contenant encore 3,8 % de séquences α-glycol (7). Dans une opération parallèle effectuée sur un produit privé de ses liaisons α-glycol par un traitement préalable à l'acide periodique, la diminution relative de viscosité spécifique est apparue notablement plus lente et cette grandeur s'est abaissée, après consommation totale de l'oxydant, à 65 % de sa valeur initiale.

L'écart entre les deux limites observées nous amène à penser d'une part que la coupure des séquences α-glycol est plus rapide que celle des liens β-glycol dans les conditions de l'expérience décrite et d'autre part que le premier processus exige une quantité d'oxydant moindre que celle qui est nécessaire au second.

2.2. *Modification de l'alcool polyvinylique par oxydation chromique.* — La dégradation de l'alcool polyvinylique en solution aqueuse sulfurique par le bichromate de potassium est précédée par une oxydation du polymère. En opérant avec des solutions plus concentrées que celles qui sont utilisées dans les essais viscosimétriques précédemment décrits mais en employant toujours des quantités d'oxydant insuffisantes pour provoquer la dégradation totale du polyalcool on obtient, après quelques heures, à température ordinaire, la réduction complète du bichromate. L'addition d'un non-solvant (méthanol ou acétone) provoque alors la précipitation simultanée du polymère et du sel de chrome et cet entraînement ne peut être évité même en ajoutant préalablement, à la solution, un agent complexant comme l'acide citrique ou l'E. D. T. A. Nous avons préféré éliminer le cation minéral en l'insolubilisant sous forme d'hydroxyde par addition de soude à chaud (80-90°). Après refroidissement l'insoluble est filtré. Le filtrat, jaune, contient le polymère modifié lié, vraisemblablement à l'état de complexe, à de faibles quantités de chrome.

Conditions opératoires :

A, solution aqueuse d'alcool polyvinylique : 8,86 g APV/100 ml;
B, solution aqueuse de bichromate de potassium 0,207 N;
C, solution aqueuse d'acide sulfurique 3 N;
r, équivalents-oxygène disponibles initialement pour un motif monomère.

Essai.	A (ml).	B (ml).	C (ml).	*r*.
1.....	10	60	15	0,309
2.....	10	40	15	0,206
3.....	10	20	10	0,103

Les quantités de chrome III retenues à l'intérieur du polymère oxydé après séparation dans les conditions précédemment décrites sont alors

respectivement égales à $1{,}03 . 10^{-2}$ (essai 1), $0{,}88 . 10^{-2}$ (essai 2) et $0{,}45 . 10^{-2}$ (essai 3) ions-gramme Cr^{3+} pour un motif —CH_2—CHOH— (44 g de polymère).

2.3. *Caractéristiques spectrographiques des polymères oxydés.* — L'examen spectrophotométrique des solutions jaunes obtenues met en évidence une forte absorption dans l'ultraviolet. On discerne deux maximums secondaires à 325 et 270 mμ précédant une bande intense située dans l'ultraviolet plus lointain (maximum entre 205 et 225 mμ). Les constantes d'extinction $\varepsilon = D/cl$ (l en cm, c en g.l^{-1}), sont respectivement égales dans les trois cas déjà cités à $\varepsilon_{325} = 1{,}54$, $\varepsilon_{270} = 4{,}99$ pour le produit 1, $\varepsilon_{325} = 1{,}08$, $\varepsilon_{270} = 3{,}70$ pour le produit 2 et à $\varepsilon_{325} = 0{,}41$, $\varepsilon_{270} = 2{,}23$ pour le produit 3. Le rapprochement qu'on peut faire entre ces spectres et ceux obtenus avec des solutions éthanoliques de crotonaldéhyde ($\lambda_{max} = 217$ μ) de sorbaldéhyde ($\lambda_{max} = 270$ mμ) et d'octatriénal ($\lambda_{max} = 316$ mμ) (*) permet d'avancer que le polymère oxydé contient une quantité appréciable de séquences —C(=O)—[CH=CH—]$_n$— avec $n = 1, 2, 3$.

2.4. *Dosage chimique des doubles liaisons éthyléniques et des fonctions carbonyle dans les polymères oxydés.* — Les doubles liaisons éthyléniques présentes dans la structure étudiée peuvent être dosées par fixation de brome.

	Produit.		
	1.	2.	3.
Insaturation (doubles liaisons pour 100 motifs monomères).....	8,3	7,1	2,0

La fréquence des fonctions carbonyliques a été estimée par réaction sur le chlorhydrate d'hydroxylamine. Les résultats obtenus sont vraisemblablement entachés d'erreur par défaut du fait de la fixation possible de l'acide chlorhydrique libéré sur les points d'insaturation.

	Produit.		
	1.	2.	3.
Nombre de fonctions carbonyle pour 100 motifs monomères.....	2,95	2,10	1,40

La confrontation des résultats analytiques et des observations spectrographiques conduit à penser que les doubles liaisons éthyléniques sont vraisemblablement localisées au voisinage des fonctions carbonyliques et qu'elles forment avec ces dernières des enchaînements conjugués. Il est probable qu'elles sont dues à une réaction de déshydratation intramoléculaire qui s'amorce sur les atomes d'hydrogène activés situés en α des fonctions carbonyle formées dans la première phase de la réaction d'oxydation.

3. Conclusions. — L'évolution subie par l'alcool polyvinylique dans une solution aqueuse acide de bichromate de potassium résulte d'une réaction complexe qui met en jeu au moins trois processus distincts. La transformation débute par une oxydation des groupes hydroxyle secondaires en fonctions cétone qui peuvent soit amorcer le long de la chaîne une réaction de déshydratation intramoléculaire conduisant à la formation de doubles liaisons conjuguées soit constituer la première phase d'une rupture de l'enchaînement polymérique. Dans le cas d'un échantillon contenant initialement des séquences α-glycol celles-ci se scindent en premier suivant un mécanisme plus rapide qui leur est propre.

(*) Séance du 17 février 1964.

(1) W. O. Herrmann et W. Haehnel, *Ber.*, 60, 1927, p. 1658.

(2) C. S. Marvel et C. E. Denoon, *J. Amer. Chem. Soc.*, 60, 1938, p. 1045.

(3) I. Sakurada et S. Matsuzawa, *Chem. High Polym. Jap.*, 18, 1961, p. 256.

(4) G. Charlot, *L'analyse qualitative et les réactions en solution*, Masson, Paris, 1957.

(5) Viscosité spécifique : $(\eta - \eta_0)/\eta_0$ (η, viscosité de la solution; η_0, viscosité du mélange ternaire eau-acide sulfurique-bichromate correspondant aux conditions initiales).

(6) 1 équivalent-oxygène = 2 électrons-gramme = $2/3\ Cr^{6+} = 1/3\ Cr_2O_7^{--}$.

(7) Taux de α-glycol $= 100 \times \dfrac{\text{nombre de séquences } -\text{CH}\underline{\text{OH}}-\text{CH}\underline{\text{OH}}-\text{CH}_2-}{\text{nombre de séquences } -\text{CH}_2-\text{CH}\underline{\text{OH}}-\text{CH}_2-\text{CH}\underline{\text{OH}}-}$

(8) K. W. Hausser, R. Kuhn, A. Smokula et M. Hoffer, *Z. Physik. Chem.*, B 29, 1935, p. 371.

(*Laboratoire de Chimie macromoléculaire,*
École Supérieure de Physique et Chimie, 10, rue Vauquelin, Paris, 5e
et *Laboratoire de Chimie industrielle organique,*
Faculté des Sciences, Université de Nancy,
1, rue Grandville, Nancy, Meurthe-et-Moselle.)

166476. — Imp. Gauthier-Villars & Cie, 55, Quai des Grands-Augustins, Paris (6e).
Imprimé en France.

C. R. Acad. Sc. Paris, t. 258 p. 4542-4544 (4 mai 1964). Groupe 7.

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Oxydation chromique de l'alcool polyvinylique.* Note (*) de MM. Yves Trudelle et Jean Néel, présentée par M. Georges Champetier.

L'alcool polyvinylique dissous dans des solutions aqueuses acides d'anhydride chromique subit une dégradation dont l'évolution est différente suivant la nature de l'acide. Il semble que la rupture des chaînes se produise, suivant le cas, soit au niveau des fonctions carbonyle qui se forment dans la première phase de l'oxydation, soit sur les doubles liaisons éthyléniques qui apparaissent à la suite d'une déshydratation intramoléculaire.

1. *Introduction.* — Nous avons récemment (1) attiré l'attention sur la complexité de la transformation subie par l'alcool polyvinylique dissous dans une solution aqueuse sulfurique de bichromate de potassium. Cette évolution qui fait intervenir simultanément des processus d'oxydation, de déshydratation intramoléculaire et de dégradation est conditionnée par de multiples facteurs expérimentaux. Il nous a semblé que la nature de l'acide associé à l'oxydant pouvait influencer la réaction, soit en perturbant les potentiels normaux apparents d'oxydoréduction des systèmes (2) mis en jeu, soit en favorisant plus ou moins le processus de déshydratation intramoléculaire. Ces considérations nous ont conduits à effectuer des expériences parallèles en utilisant comme réactif oxydant des solutions d'anhydride chromique dans les acides chlorhydrique, sulfurique, phosphorique, perchlorique et acétique.

2. *Résultats expérimentaux.* — Les essais sont effectués dans des conditions voisines de celles qui sont décrites dans une Note précédente (1). A une solution aqueuse d'alcool polyvinylique contenant 8,86 g de polymère pour 100 ml on ajoute le réactif oxydant préparé en dissolvant l'anhydride chromique dans l'acide expérimenté. Les quantités mélangées fixent initialement à une valeur r le nombre d'équivalents oxygène disponibles pour un motif $-CH_2-CHOH-$ (44 g de polymère). A température ordinaire et sous azote le contact entre les réactifs est maintenu pendant quelques heures jusqu'à disparition du chrome VI (contrôlée par l'essai à la diphénylcarbazide).

Essai.	Nature de l'acide.	r.
4 *a*	Sulfurique	0,373
4 *b*	»	0,994
4 *c*	»	1,491
4 *d*	»	1,988
5 *a*	Chlorhydrique	0,373
5 *b*	»	1,988
6	Phosphorique	0,373
7	Perchlorique	0,373
8 *a*	Acétique	0,373
8 *b*	»	1,988

On obtient, en fin de réaction, une solution qui sera désignée par S dans ce qui va suivre.

2.1. En neutralisant S par la soude, à température ordinaire, on provoque, lorsque le pH atteint la valeur 3, la précipitation de polymère modifié dans tous les cas expérimentés à l'exception de celui où l'oxydation a été effectuée en milieu acétique. Au-delà de pH 5 le phénomène s'accompagne de l'insolubilisation du chrome III sous forme d'hydroxyde ou de phosphate.

2.2. Une étude viscosimétrique des solutions S montre que, pour des valeurs égales de r, l'abaissement de la viscosité spécifique est plus important en milieu perchlorique qu'en milieu acétique. Entre ces deux extrêmes, les autres acides se rangent suivant l'ordre

$$ClO_4H > ClH > PO_4H_3 > SO_4H_2 > CH_3CO_2H.$$

2.3. Les spectres d'absorption des solutions S dans l'ultraviolet ont des profils qui rappellent approximativement celui qui a été antérieurement décrit (1). Les constantes d'extinction mesurées aux maximums sont assez nettement distinctes dans les différents essais

Essai.	$(\lambda_{max})_1$ (mμ).	ε_1 (c en g.l^{-1}).	$(\lambda_{max})_2$ (mμ).	ε_2 (c en g.l^{-1}).
4 *a*	335	3,9	267	10,9
4 *b*	335	9,7	262	14,0
4 *c*	335	9,6	262	12,0
4 *d*	335	7,3	260	9,0
5 *a*	330	3,0	268	12,9
5 *b*	338	14,0	260	13,5
6	330	2,1	268	5,2
7	335	6,5	265	12,8
8 *a*	335	2,5	255	6,4
8 *b*	340	2,0	255	4,4

On constatera en particulier que, pour un même acide, l'insaturation conjuguée n'augmente pas régulièrement quand on opère avec des milieux de concentration croissante en oxydant (essais 4 *a*, 4 *b*, 4 *c*, 4 *d* et 8 *a*, 8 *b*).

3. *Interprétation.* — L'amplitude de la dégradation mesurée par la diminution de la viscosité spécifique étant inégale dans les essais 4 *a*, 5 *a*, 6, 7 et 8 *a* où le rapport initial r est le même, il est probable qu'en dehors du processus rapide de coupure des liens α-glycol (processus 1) qui a lieu dans tous les cas au début de la réaction, il intervient ultérieurement plusieurs mécanismes de rupture de chaîne qui consomment des quantités différentes d'oxydant. Ces derniers peuvent être, soit une rupture en α d'une liaison carbonylique (processus 2 mettant en jeu 8 électrons au total), soit une scission d'une double liaison éthylénique formée par déshydratation (processus 3 mettant en jeu 10 électrons).

Le processus 1 intervient en premier lorsque le polymère traité contient des séquences α-glycol et il les élimine rapidement. Ensuite la dégradation progresse par une réaction complexe qui fait jouer, suivant la nature du milieu, un rôle plus ou moins important aux mécanismes 2 et 3. Une prépondérance de 2 provoque une plus grande diminution de la masse moléculaire puisqu'il correspond à l'acte dégradatif qui consomme le moins d'oxydant. C'est le cas des expériences effectuées en milieu perchlorique ou chlorhydrique. Le processus 3 conduit au contraire à une dégradation moins importante, mais l'insaturation se trouve abaissée comme on a pu l'observer en employant des mélanges oxydants acétiques, phosphoriques ou sulfuriques. En outre, l'insaturation n'augmente pas obligatoirement avec la quantité d'anhydride chromique introduite comme le montrent les résultats spectrophotométriques relatifs aux essais 4 *a*, 4 *b*, 4 *c*, 4 *d*, d'une part et 8 *a*, 8 *b*, d'autre part. On conçoit également que les positions des maximums d'absorption ne soient pas rigoureusement déterminés puisqu'ils sont attribués à des séquences très variables.

$$-(CH{=}CH-)_n-CO_2H \qquad \text{(mécanismes 1, 2 et 3)},$$

$$-(CH{=}CH-)_n-\underset{\underset{O}{\|}}{C}- \qquad \text{(mécanismes 1, 2 et 3)},$$

$$-(CH{=}CH-)_n-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CO_2H \qquad \text{(mécanisme 3)}.$$

Il faut également tenir compte de l'existence des mêmes enchaînements terminés par des fonctions aldéhydiques et résultant d'une oxydation incomplète.

4. *Conclusion.* — La dégradation de l'alcool polyvinylique dissous dans des solutions acides d'anhydride chromique évolue différemment suivant la nature de l'acide employé. D'une façon générale, elle procède successivement par une oxydation des fonctions alcool secondaire en groupes carbonyliques, puis par une déshydratation intramoléculaire qui introduit dans la structure des doubles liaisons éthyléniques et se termine par des ruptures de chaîne. Il semble que les différences présentées par les expériences effectuées en présence de divers acides soient liées au fait que l'acte dégradatif puisse intéresser, soit les liaisons situées en position α par rapport aux fonctions carbonyle, soit les doubles liaisons éthyléniques formées au cours de la déshydratation préalable.

(*) Séance du 24 février 1964.

(1) Y. Trudelle et J. Néel, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4267.

(2) Les potentiels normaux apparents du système Cr^{6+}/Cr^{3+} en milieu acide normal sont respectivement égaux à 1,19, 1,09 et 1,07 V pour les acides perchlorique, chlorhydrique, et sulfurique.

(*Laboratoire de Chimie macromoléculaire,*
École Supérieure de Physique et Chimie, 10, rue Vauquelin, Paris, 5e
et *Laboratoire de Chimie industrielle organique, Faculté des Sciences,*
Université de Nancy, 1, rue Grandville, Nancy, Meurthe-et-Moselle.)

166521. — Imp. GAUTHIER-VILLARS & Cie, 55, Quai des Grands-Augustins, Paris (6e).
Imprimé en France.